

Лапекин Н.И., Брестер А.Е., Шестаков А.А.,
Лазаренко Н.С., Баннов А.Г.
(НГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК К ДИОКСИДУ АЗОТА

Разработка эффективных методов быстрого и селективного детектирования опасных и токсичных газов в промышленности и быту представляет интерес с точки зрения охраны окружающей среды, промышленной безопасности и охраны труда. Это обусловлено тем, что воздействия таких газов даже при низких концентрациях могут вызвать нарушения зрения, респираторные заболевания и даже смерть. Одним из таких газов является диоксид азота (NO_2). Этот газ опасен тем, что провоцирует развитие бронхита и воспаления легких, что в свою очередь приводит к онкологическим заболеваниям.

Как правило, традиционные газовые сенсоры реализуются в виде полупроводниковых датчиков на основе оксидов металлов, которые работают при высоких температурах ($200\text{-}350^\circ\text{C}$), и это требует больших затрат энергии [1]. Альтернативным способом детектирования опасных газов в воздухе является газовая хроматография–масс-спектрометрия благодаря надежности и точности. Однако данный метод имеет ряд недостатков, таких как высокая стоимость и громоздкость оборудования. Также данный метод препятствует мониторингу и анализу содержания газов в воздухе в режиме реального времени. Поэтому создание сенсоров, работающих при комнатной температуре, является актуальной задачей для разработки мобильных устройств анализа газов, присутствующих в воздухе. Вышеперечисленные проблемы можно решить с помощью разработки новых активных материалов.

Наноструктурные материалы имеют колоссальное значение с научной и практической точек зрения, ввиду уникальных физико-химических свойств, которые проявляются в процессе изменения размера частиц. Размерный эффект проявляется в изменении магнитных, электро- и теплопроводящих свойствах, а также в изменении значений температуры плавления, диэлектрической постоянной и т.д. [2]

К числу перспективных наноматериалов можно отнести многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), которые нашли свое широкое применение в катализе, а также в качестве активного материала биосенсоров и хеморезистивных газовых сенсоров [3].

Использование МУНТ в качестве активного материала хеморезистивных газовых сенсоров более предпочтительно благодаря низкой стоимости, высокой чувствительности, возможности встраивания в портативные устройства. Отличительной особенностью МУНТ также является возможность присоединения функциональных групп путем химической обработки исходных образцов. В процессе обработки на поверхности материала образуются функциональные группы, которые положительно сказываются на адсорбционных, электрофизических, сенсорных свойствах материалов [4].

МУНТ в сенсорах могут быть реализованы как в виде пленок, так и в виде компактов. Метод реализации в значительной степени сказывается на свойствах сенсоров. Приготовление пленок является более трудоемким методом. Это связано с необходимостью диспергирования раствора материала ультразвуком, а также последующей фильтрацией и сушкой. Следует также отметить, что измерение электрофизических свойств в этом случае затруднено, так как невозможно получить данные о геометрических параметрах пленок. Другой проблемой является воспроизводимость получения пленок, когда по одной и той же лабораторной методике из одного и того же материала (например, spin coating, drop casting) получают пленки, обладающие различными свойствами. Поэтому использование компактированных образцов более предпочтительно для оценки сенсорных свойств углеродных нанотрубок. Данная работа посвящена исследованию газочувствительных свойств МУНТ в качестве активного материала хеморезистивных газовых сенсоров диоксида азота. Для приготовления активного слоя сенсора диоксида азота использовались коммерческие МУНТ диаметром 10-20 нм и 40-60 нм, полученные методом CVD. СЭМ-микрофотографии приведены на рисунке 1.

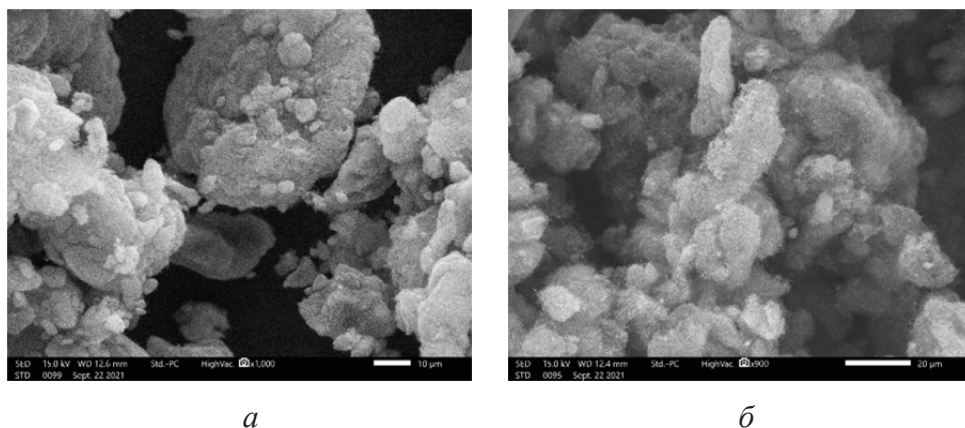


Рисунок 1 – СЭМ-микрофотографии образцов МУНТ-1020 (а), МУНТ-4060 (б)

Активный материал газового сенсора был получен путем прессования МУНТ. Компакты диаметром $10 \pm 0,2$ мм были спрессованы при давлении 11 МПа и времени 30 мин. Значения параметров компактирования и плотности таблеток приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры компактирования и полученных компактов

Образец	Давление прессования, МПа	Время прессования, мин	Плотность компактов, кг/м ³
МУНТ-1020	11	30	571
МУНТ-4060	11	30	492

Отклик газовых сенсоров был исследован с помощью изготовленной на заказ газовой установки. В качестве газа-носителя использовался синтетический воздух (79% N₂, 21% O₂). Вторая линия использовалась для аналита: смесь 5000 ppm NO₂ в воздухе. Основным параметром датчиков был отклик датчика (%):

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100 \%$$

где R – сопротивление сенсора при воздействии анализируемого газа, Ом; R₀ – сопротивление сенсора при воздействии синтетического воздуха, Ом. Исследования реакции сенсоров на воздействии NO₂ проводились при комнатной температуре (25 ± 2 °С) в диапазоне концентраций 100–500 ppm.

Из рисунка 2 видно, что образцы МУНТ-1020 и МУНТ-4060 имеют отклик на диоксид азота.

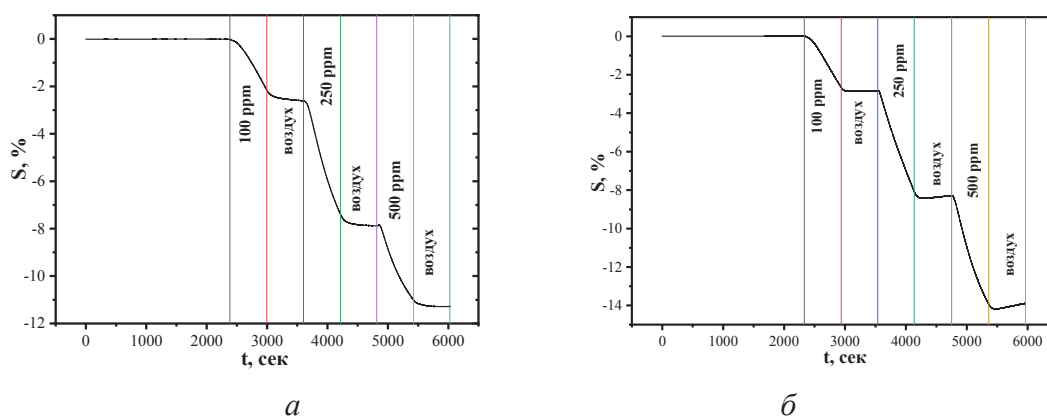


Рисунок 2 – Отклик хеморезистивного газового сенсора на основе МУНТ-1020 (а), МУНТ-4060 (б) на диоксид азота при комнатной температуре для диапазона концентраций от 100 ppm до 500 ppm

Значение отклика датчиков МУНТ-1020 и МУНТ-4060 на диоксид азота варьировалось в диапазоне 2,2-11 % и 2,75-14 % соответственно в диапазоне концентраций от 100-500 ppm. Предположительно, больший отклик МУНТ-4060 по сравнению с МУНТ-1020 объясняется меньшей плотностью компакта, а также его сравнительно большей пористостью.

Все сенсоры демонстрировали слабую скорость восстановления на всем диапазоне изменения концентраций, за исключением МУНТ-4060: после 500 ppm наблюдается восстановление сенсора. Данный эффект более связан с хемосорбционной природой взаимодействия диоксида азота с материалом, в частности, с функциональными группами на его поверхности. Улучшение времени восстановления, а также отклика датчиков на основе МУНТ возможно путем модификации исходных образцов.

Резюмируя вышесказанное, стоит отметить, что МУНТ эффективны в качестве активного материала для сенсоров диоксида азота при комнатной температуре. Однако пути улучшения свойств датчика (времени восстановления и отклика), а также его селективность по отношению к другим электроноакцепторным газам требуют дополнений и уточнений.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература

1. Bannov, A.G. High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures / A.G. Bannov, O. Jašek, A. Manakhov, M. Márik, D. Nečas, L. Zajíčková // IEEE Sensors Journal. – 2017. – Vol. 17. – № 7. – P. 1964–1970.

2. Lapekin, N.I. Electrical properties of compacted carbon nanomaterials / N.I. Lapekin, A.A. Shestakov, A.E. Brester, A.V. Ukhina, A.G. Bannov // MATEC Web Conf. – 2021. – Vol. 340. – № 010447. – 5 p.

3. Bannov, A.G. Recent Advances in Ammonia Gas Sensors Based on Carbon Nanomaterials / A.G. Bannov, M.V. Popov, A.E. Brester, P.B. Kurmashov // Micromachines. – 2021. – Vol. 12. – № 186. – 30 p.

4. Bannov, A.G. Comparative analysis of methods of oxidative modification of carbon nanofibers / A.G. Bannov, V.K. Varentsov, I.S. Chukanov, E.V. Gorodilova, and G.G. Kuvshinov // Prot Met Phys Chem Surf. – 2012. – Vol. 48. – P. 199–206.

УДК 667.621.633